

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 1 9 9 8 年 1 2 月 2 8 日

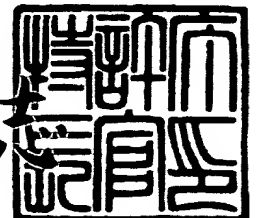
出 願 番 号  
Application Number: 平成 1 0 年 特 許 願 第 3 7 4 2 9 2 号

出 願 人  
Applicant (s): 富士写真フイルム株式会社

1 9 9 9 年 8 月 3 0 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

伴 佐 山 建 志



出証番号 出証特平 1 1 - 3 0 6 0 9 6 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-98542

【提出日】 平成10年12月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03B 42/02

【発明の名称】 放射線像変換パネル及びその製造方法

【請求項の数】 8

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 小川 博

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100079049

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中島 淳

    【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

    【識別番号】 100084995

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 加藤 和詳

    【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

    【識別番号】 100085279

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 西元 勝一

    【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 放射線像変換パネル及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも輝尽性蛍光体と結合剤とを含有する輝尽性蛍光体含有塗布液をエクストルージョンコーターを用いて、支持体上に、塗膜の膜厚が  $100\mu\text{m}$  以上になるように塗布することを特徴とする放射線像変換パネルの製造方法。

【請求項2】 輝尽性蛍光体含有塗布液の塗膜の膜厚が  $200\sim 1000\mu\text{m}$  である請求項1に記載の放射線像変換パネルの製造方法。

【請求項3】 支持体及びエクストルージョンコーターの少なくとも一方を移動させ、該移動の速度が  $0.5\sim 50\text{m}/\text{min}$  である請求項1又は2に記載の放射線像変換パネルの製造方法。

【請求項4】 輝尽性蛍光体含有塗布液の粘度が  $1\sim 10\text{Pa}\cdot\text{s}$  である請求項1から3のいずれかに記載の放射線像変換パネルの製造方法。

【請求項5】 エクストルージョンコーターの先端吐出口と支持体との間隙  $A(\mu\text{m})$  と、前記輝尽性蛍光体含有塗布液の塗膜の膜厚  $B(\mu\text{m})$  とが下記関係式を満たすように輝尽性蛍光体含有塗布液を塗布する請求項1から4のいずれかに記載の放射線像変換パネルの製造方法。

$$0.75 \times B + 100 \leq A \leq 1.10 \times B + 130$$

【請求項6】 エクストルージョンコーターが第一平面上に配置され、支持体が、該エクストルージョンコーターの先端吐出口よりも上方であって前記第一平面と平行に位置する第二平面上における、前記輝尽性蛍光体含有塗布液の吐出方向に直交する方向と平行にその軸芯が位置するローラー上に配置され、前記先端吐出口と前記ローラーとの最短距離方向と、前記第二平面とのなす角度が  $0\sim 30^\circ$  である請求項1から5のいずれかに記載の放射線像変換パネルの製造方法。

【請求項7】 エクストルージョンコーターが第一平面上に配置され、支持体が、該エクストルージョンコーターの先端吐出口よりも上方であって前記第一平面と平行に位置する第二平面上における、前記輝尽性蛍光体含有塗布液の吐出

方向に直交する方向と平行にその軸芯が位置するローラー上に配置され、前記輝尽性蛍光体含有塗布液の吐出方向と、前記第二平面とのなす角度が、 $5 \sim 60^\circ$ である請求項 1 から 6 のいずれかに記載の放射線像変換パネルの製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 から 7 のいずれかに記載の放射線像変換パネルの製造方法により得られることを特徴とする放射線像変換パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、支持体上に、輝尽性蛍光体を含有する輝尽性蛍光体含有塗布液を塗布することにより、厚みの均一な輝尽性蛍光体層を形成することが可能な放射線像変換パネルの製造方法に関する。また本発明は、該放射線像変換パネルの製造方法により得られ、均一な膜厚で品質及び実用価値の高い放射線像変換パネルに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、放射線写真法に代替する技術として、例えば特開昭 55-12145 号公報や特公平 4-44720 号公報等において、放射線像変換方法が提案されている。この放射線像変換方法は、輝尽性蛍光体を含有する層が設けられた放射線像変換パネル（蓄積性蛍光シート）を利用するものであり、被写体を透過した放射線又は被写体から発せられた放射線をパネル上の輝尽性蛍光体に吸収させた後、輝尽性蛍光体を可視光線及び赤外線から選ばれる電磁波（励起光）で時系列的に励起することによって、輝尽性蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光して放出させ、この蛍光を光電的に読み取ることによって電気信号を得、得られた電気信号を画像化するというものである。この放射線像変換パネルを用いれば、従来の放射線写真法による場合に比べ微量の被爆量で、かつ、コンピュータによる画像処理が可能で情報量の豊富な放射線画像を得ることが可能となる。

【0003】

上記放射線像変換パネルは、支持体上に輝尽性蛍光体を含有する塗布液を塗布

することにより形成することができる。

塗布液を支持体（ウェブ）上に塗布して層を形成する塗布方法については、従来より各種提案されているが、いずれも低粘度の塗布液を用いた塗布技術や塗布液を膜厚  $100\mu\text{m}$  未満で、かつ  $100\text{m}/\text{min}$  を超える速度で塗布するような高速度塗布技術に関するものが多い。

【0004】

しかし、放射線像変換パネルの製造に用いる輝尽性蛍光体含有塗布液は、輝尽性蛍光体を高固形分濃度で含有する高粘度な塗布液であり、また、放射線像変換パネルのように、塗布する輝尽性蛍光体含有塗布液の塗膜の膜厚を  $100\mu\text{m}$  以上と厚くし、輝尽性蛍光体含有塗布液を比較的低速度で塗布する必要があるような場合には、上記のような従来公知の塗布技術では十分に対応できなかった。

【0005】

上記の高粘度の輝尽性蛍光体含有塗布液を支持体（ウェブ）上に塗布する方法として、特公平4-44720号公報に記載されているように、ドクターブレードを用いて支持体（ウェブ）上に連続塗布する方法のほか、該輝尽性蛍光体含有塗布液をロールコーター、ナイフコーター等を用いて支持体上に塗布する方法が各種提案されている。

【0006】

しかし、これらの塗布方法は、数十m程度の短尺の塗布を行う場合には安定に塗布することは可能であったが、数百m～数千m程度の長尺の塗布を行う際に輝尽性蛍光体含有塗布液の塗膜の膜厚が安定しないことや同一面内における輝尽性蛍光体層の厚みが不均一になること、また、塗布スジが発生してしまうことや端部での輝尽性蛍光体含有塗布液の盛り上がりによって巻き取りが不安定になってしまうこと等の問題があった。

【0007】

特に、医療診断用として用いられている場合、画像中の濃淡の変化が診断上の信号となるため、輝尽性蛍光体層全体の感度（輝尽性発光量）は同一面内でバラツキがなく、極めて均一であることが要求される。また、輝尽性蛍光体層の厚みと該輝尽性蛍光体層全体の感度（輝尽性発光量）とは、密接に関係している。

従って、塗膜の膜厚が不均一となってしまう従来の塗布方法では、生産性の向上が図れないだけでなく、放射線エネルギーを蓄積しうる輝尽性蛍光体層全体の膜厚の均一化、即ち、蛍光体面全体の感度（輝尽性発光量）の均一化が困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、輝尽性蛍光体を高固形分濃度で含有する、高粘度の輝尽性蛍光体含有塗布液を塗膜が $100\mu\text{m}$ 以上となるように塗布する場合でも、支持体上に均一な膜厚で塗布することのできる、生産性の高い放射線像変換パネルの製造方法、及び該放射線像変換パネルの製造方法により得られ、均一な膜厚で品質及び実用価値の高い放射線像変換パネルを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

<1> 少なくとも輝尽性蛍光体と結合剤とを含有する輝尽性蛍光体含有塗布液をエクストルージョンコーターを用いて、支持体上に、塗膜の膜厚が $100\mu\text{m}$ 以上になるように塗布することを特徴とする放射線像変換パネルの製造方法である。

<2> 輝尽性蛍光体含有塗布液の塗膜の膜厚が $200\sim 1000\mu\text{m}$ である前記<1>に記載の放射線像変換パネルの製造方法である。

<3> 支持体及びエクストルージョンコーターの少なくとも一方を移動させ、該移動の速度が $0.5\sim 50\text{m}/\text{min}$ である前記<1>又は<2>に記載の放射線像変換パネルの製造方法である。

<4> 輝尽性蛍光体含有塗布液の粘度が $1\sim 10\text{Pa}\cdot\text{s}$ である前記<1>から<3>のいずれかに記載の放射線像変換パネルの製造方法である。

【0010】

<5> エクストルージョンコーターの先端吐出口と支持体との間隙A（ $\mu\text{m}$ ）と、前記輝尽性蛍光体含有塗布液の塗膜の膜厚B（ $\mu\text{m}$ ）とが下記関係式を満たす。

すように輝尽性蛍光体含有塗布液を塗布する前記<1>から<4>のいずれかに記載の放射線像変換パネルの製造方法である。

$$0.75 \times B + 100 \leq A \leq 1.10 \times B + 130$$

<6> エクストルージョンコーターが第一平面上に配置され、支持体が、該エクストルージョンコーターの先端吐出口よりも上方であって前記第一平面と平行に位置する第二平面上における、前記輝尽性蛍光体含有塗布液の吐出方向に直交する方向と平行にその軸芯が位置するローラー上に配置され、前記先端吐出口と前記ローラーとの最短距離方向と、前記第二平面とのなす角度が $0 \sim 30^\circ$ である前記<1>から<5>のいずれかに記載の放射線像変換パネルの製造方法である。

<7> エクストルージョンコーターが第一平面上に配置され、支持体が、該エクストルージョンコーターの先端吐出口よりも上方であって前記第一平面と平行に位置する第二平面上における、前記輝尽性蛍光体含有塗布液の吐出方向に直交する方向と平行にその軸芯が位置するローラー上に配置され、前記輝尽性蛍光体含有塗布液の吐出方向と、前記第二平面とのなす角度が、 $5 \sim 60^\circ$ である前記<1>から<6>のいずれかに記載の放射線像変換パネルの製造方法である。

<8> 前記<1>から<7>のいずれかに記載の放射線像変換パネルの製造方法により得られることを特徴とする放射線像変換パネルである。

【0011】

#### 【発明の実施の形態】

本発明の放射線像変換パネルの製造方法においては、少なくとも輝尽性蛍光体と結合剤とを含有する輝尽性蛍光体含有塗布液をエクストルージョンコーターを用いて支持体上に塗膜の膜厚が $100 \mu\text{m}$ 以上になるように塗布することを含む。

【0012】

また、本発明の放射線像変換パネルは、支持体上に少なくとも輝尽性蛍光体層を有し、所望により適宜選択したその他の層を有してなり、本発明の放射線像変換パネルの製造方法によって製造される。

従って以下、本発明の放射線像変換パネルの製造方法を説明すると共に、該説



明を通じて本発明の放射線像変換パネルの詳細をも明らかにする。

【0013】

<放射線像変換パネルの製造方法>

－輝尽性蛍光体含有塗布液の塗布－

前記輝尽性蛍光体含有塗布液の塗布は、例えば、図1に示すようにして好適に行うことができる。図1は、本発明の放射線像変換パネルの製造方法において、輝尽性蛍光体含有塗布液を支持体上に塗布している状態を説明するための概略説明図である。

図1に示すように、前記輝尽性蛍光体含有塗布液の塗布には、塗布部材としてエクストルージョンコーター3が用いられる。エクストルージョンコーター3としては、特に制限されず、公知の装置の中から適宜選択することができる。

エクストルージョンコーター3は、輝尽性蛍光体含有塗布液4を内部に収容する輝尽性蛍光体含有塗布液収容部3aと、先端吐出口3bとを備えており、エクストルージョンコーター3を起動させると輝尽性蛍光体含有塗布液4は収容部3aから先端吐出口3bより外部に吐出される。

【0014】

エクストルージョンコーター3と支持体1との位置関係は、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、支持体1を平面上に配置し、支持体1に対向する位置に先端吐出口3bが位置するようにエクストルージョンコーター3を配置してもよい。この場合においては、例えば、エクストルージョンコーター3又は支持体1のいずれか一方を固定配置させ、他方を順次平行移動させると共に、エクストルージョンコーター3を起動させることにより、支持体1の表面に輝尽性蛍光体含有塗布液4を塗布することができる。

【0015】

また、上述のように対向配置させたエクストルージョンコーター3と支持体1とを互いに平行移動（同方向又は逆方向）させることにより、支持体1表面に輝尽性蛍光体4を塗布することもできる。

【0016】

本発明の放射線像変換パネルの製造方法においては、前記輝尽性蛍光体含有塗

布液は、以下に示す態様により最も好適に行うことができる。

即ち、第一平面上にエクストルージョンコーター 3 が配置され、該エクストルージョンコーター 3 の先端吐出口 3 b よりも上方であって、前記第一平面と平行に位置する第二平面における輝尽性蛍光体含有塗布液 4 の吐出方向に直交する方向と平行にその軸芯 C が位置するローラー 2 上に支持体 1 が配置されるという態様である。

#### 【0017】

前記ローラー 2 は、支持体が配置される部分において任意の一定の直径を有する円筒状、円柱状等の基体であれば、特に限定されるものではない。

支持体 1 は、ローラー 2 と共に矢印 D で示す方向に定速移動し、その表面に、エクストルージョンコーター 3 の起動に伴い、輝尽性蛍光体含有塗布液収容部 3 a から吐出された輝尽性蛍光体含有塗布液 4 が一定速度で順次塗布される。

図 1 中の冷却水路 5 は、エクストルージョンコーター 3 内部を挿通しており、エクストルージョンコーター 3 及び輝尽性蛍光体含有塗布液 4 を一定温度に保つために、冷却水路 5 中には井水等の冷却水が循環されている。

#### 【0018】

エクストルージョンコーター 3 及び支持体 1 の少なくとも一方を移動させる場合の移動速度としては、これらの相対移動速度で  $0.5 \sim 50 \text{ m/min}$  が好ましく、 $1 \sim 30 \text{ m/min}$  が特に好ましい。

これらの相対移動速度が  $0.5 \text{ m/min}$  未満である場合には、生産性が低くなることがあり、又、速度のコントロールが困難となることがある。一方、 $50 \text{ m/min}$  を超える場合には、輝尽性蛍光体含有塗布液 4 の送液が困難となることがある。

#### 【0019】

以上のようにして支持体 1 上に塗布された輝尽性蛍光体含有塗布液 4 の塗膜の膜厚 B としては、 $100 \mu\text{m}$  以上であるが、 $200 \sim 1000 \mu\text{m}$  が好ましく、 $300 \sim 800 \mu\text{m}$  が特に好ましい。

輝尽性蛍光体含有塗布液の塗膜の膜厚 B が、 $100 \mu\text{m}$  未満の場合には、輝尽性蛍光体層の感度が弱い（輝尽発光量が少ない）ため、医療用等として実用上使

用することができない。

【0020】

エクストルージョンコーター 3 は、輝尽性蛍光体含有塗布液 4 が吐出される先端吐出口 3 b と支持体 1 との間に間隙 A ( $\mu\text{m}$ ) を隔てて配置させることが好ましい。この間隙 A ( $\mu\text{m}$ ) は、輝尽性蛍光体含有塗布液 4 が吐出される先端吐出口 3 b と支持体 1 との最短距離を意味し、支持体 1 上に塗布される輝尽性蛍光体含有塗布液 4 の塗膜の膜厚 B ( $\mu\text{m}$ ) との関係から決定されるものである。

本発明においては、間隙 A ( $\mu\text{m}$ ) と塗膜の膜厚 B ( $\mu\text{m}$ ) とが下記関係式を満たすことが好ましく、

$$0.75 \times B + 100 \leq A \leq 1.10 \times B + 130$$

下記関係式を満たすことが特に好ましい。

$$0.80 \times B + 110 \leq A \leq 1.05 \times B + 130$$

【0021】

エクストルージョンコーター 3 の先端吐出口 3 b と支持体 1 との間隙 A ( $\mu\text{m}$ ) の値が  $0.75 \times B$  ( $\mu\text{m}$ ) + 100 未満の場合には、消滅させることが出来ないような塗布スジが発生したり、同一面内における膜厚差が  $10 \mu\text{m}$  を超えるような塗布ムラが発生したり、また、端部が厚くなって巻取りができなくなる場合がある。一方、エクストルージョンコーター 3 の先端吐出口 3 b と支持体 1 との間隙 A ( $\mu\text{m}$ ) の値が  $1.05 \times B$  ( $\mu\text{m}$ ) + 130 を超える場合には、輝尽性蛍光体含有塗布液 4 の塗布適性に劣り、塗布時に輝尽性蛍光体含有塗布液 4 の液切れが生ずることがある。

【0022】

また、エクストルージョンコーター 3 は、第一平面上に配置されるが、この時、ローラー 2 との位置関係において、第一平面と平行に位置する第二平面上の、輝尽性蛍光体含有塗布液 4 の吐出方向と直交する方向と平行にローラー 2 の軸芯 C が位置し、先端吐出口 3 b とローラー 2 との最短距離方向と、前記第二平面とのなす角度  $\theta$  が  $0 \sim 30^\circ$  が好ましく、 $0 \sim 25^\circ$  が特に好ましい。

エクストルージョンコーター 3 の先端吐出口 3 b とローラー 2 との最短距離方向と、前記第二平面とのなす角度  $\theta$  が  $30^\circ$  を超える場合には、輝尽性蛍光体層

の厚みむらが生じやすくなることがある。

【0023】

また、輝尽性蛍光体含有塗布液4の吐出方向と、前記第二平面とのなす角度 $\alpha$ が $5\sim 60^\circ$ が好ましく、 $5\sim 30^\circ$ が特に好ましい。

輝尽性蛍光体含有塗布液4の吐出方向と前記第二平面とのなす角度 $\alpha$ が $5^\circ$ 未満の場合には、輝尽性蛍光体層の塗布スジが生じやすくなることがある。一方、 $60^\circ$ を超える場合には、輝尽性蛍光体層の厚みむらが生じやすくなることがある。

【0024】

—輝尽性蛍光体含有塗布液—

本発明の放射線像変換パネルの製造方法に用いる輝尽性蛍光体含有塗布液は、少なくとも輝尽性蛍光体、結合剤、有機溶剤を含有してなる塗布液である。

【0025】

常温における輝尽性蛍光体含有塗布液の粘度としては、 $1\sim 10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ が好ましく、 $2\sim 8\text{ Pa}\cdot\text{s}$ が特に好ましい。

輝尽性蛍光体含有塗布液の粘度が、 $1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満の場合には、輝尽性蛍光体層の厚みむらが生じやすくなることがある。一方、輝尽性蛍光体含有塗布液の粘度が、 $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ を超える場合には、比較的高速での塗布が困難となることがある。

【0026】

図1における輝尽性蛍光体含有塗布液4は、前記のように、エクストルージョンコーター3内に設けられた冷却水路5中を循環する冷却水により一定の液温に維持、調製することができる。輝尽性蛍光体含有塗布液4とエクストルージョンコーター3とがほぼ同温に保持されると、輝尽性蛍光体含有塗布液4の粘度を一定に維持、調製することが可能になるため、極めて厚みの均一な輝尽性蛍光体層を形成することが可能となる。

【0027】

輝尽性蛍光体含有塗布液中に含有される輝尽性蛍光体とは、X線、 $\gamma$ 線、電子線等の高エネルギーの放射線を照射した場合に、瞬間的に発光（瞬時発光）する

一方、そのエネルギーの一部を蛍光体内に蓄積して一定時間保持し、その後再びレーザー光等の特定の電磁波（励起光）を照射すると、個々の輝尽性蛍光体の粒子に蓄積されているエネルギー量に応じ、異なる光量に発光（輝尽発光）しうる蛍光体をいう。

【0028】

前記輝尽性蛍光体としては、実用的な面から波長が400～900nmにある励起光によって、300～500nmの波長の輝尽発光を示す公知の蛍光体を用いることが好ましい。

【0029】

前記輝尽性蛍光体の例としては、特開昭48-80487号公報に記載されている、 $\text{BaSO}_4 : \text{AX}$ 、特開昭48-80489号公報に記載されている、 $\text{SrSO}_4$  で表される蛍光体、特開昭53-39277号公報に記載されている、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Cu, Ag}$ 、特開昭54-47883号公報に記載されている、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x : \text{Cu}$ 、及び $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x : \text{Cu, Ag}$ 、米国特許第3,859,527号明細書に記載されている、 $\text{SrS} : \text{Ce, Sm}$ 、 $\text{SrS} : \text{Eu, Sm}$ 、 $\text{ThO}_2 : \text{Er}$ 、及び $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Eu, Sm}$ 、特開昭55-12142号公報に記載されている、 $\text{ZnS} : \text{Cu, Pb, BaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ （ただし、 $0.8 \leq x \leq 1.0$ ）、及び $\text{M}^{\text{II}}\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 : \text{A}$ （ただし、 $\text{M}^{\text{II}}$ は $\text{Mg, Ca, Sr, Zn, Cd}$ 、又は $\text{Ba}$ であり、 $\text{A}$ は $\text{Ce, Tb, Eu, Tm, Pb, Tl, Bi}$ 、又は $\text{Mn}$ であり、 $x$ は、 $0.5 \leq x \leq 2.5$ である）等が挙げられる。

【0030】

また、前記輝尽性蛍光体の例として、特開昭55-12143号公報に記載されている、 $(\text{Ba}_{1-x-y}, \text{Mg}_x, \text{Ca}_y) \text{FX} : a\text{Eu}^{2+}$ （ただし、 $\text{X}$ は $\text{Cl}$ 及び $\text{Br}$ の少なくとも一つであり、 $x$ 及び $y$ は、 $0 < x + y \leq 0.6$ 、かつ $xy \neq 0$ を満たし、 $a$ は、 $1.0 - 6 \leq a \leq 5 \times 10^{-2}$ を満たす）、特開昭55-12144号公報に記載されている、 $\text{LnOX} : x\text{A}$ （ただし、 $\text{Ln}$ は $\text{La, Y, Gd}$ 、及び $\text{Lu}$ からなる群より選ばれる少なくとも一の元素、 $\text{X}$ は $\text{Cl}$ 及び $\text{Br}$ より選ばれる少なくとも一の元素、 $\text{A}$ は $\text{Ce}$ 及び $\text{Tb}$ より選ばれる少なくとも一

の元素である。また、 $x$ は、 $0 < x < 0.1$ を満たす)、特開昭55-12145号公報に記載されている、 $(Ba_{1-x}, M^{2+}_x)FX : yA$  (ただし、 $M^{2+}$ はMg、Ca、Sr、Zn、及びCdからなる群より選ばれる少なくとも一の元素、 $X$ はCl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも一の元素、 $A$ はEu、Tb、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、及びErからなる群より選ばれる少なくとも一の元素であり、 $x$ は、 $0 \leq x \leq 0.6$ 、 $y$ は、 $0 \leq y \leq 0.2$ を満たす)等が挙げられる。

【0031】

また、前記輝尽性蛍光体の例として、特開昭55-843897号公報に記載されている、 $BaFX : xCe \cdot yA$ で表される蛍光体、特開昭55-160078号公報に記載されている、 $M^{II}FX \cdot xA : yLn$  (ただし、 $M^{II}$ はBa、Ca、Sr、Mg、Zn、及びCdからなる群より選ばれる少なくとも一の元素であり、 $A$ はBeO、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $GeO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Ta_2O_5$ 、及び $ThO_2$ からなる群より選ばれる少なくとも一種であり、 $Ln$ はEu、Tb、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Sm、及びGdからなる群より選ばれる少なくとも一の元素であり、 $X$ はCl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも一の元素であり、 $x$ 及び $y$ はそれぞれ $5 \times 10^{-5} \leq x \leq 0.5$ 、及び $0 < y \leq 0.2$ を満たす)の組成式で表わされる蛍光体等が挙げられる。

【0032】

また、前記輝尽性蛍光体としては、特開昭56-116777号公報に記載されている、 $(Ba_{1-x}, M^{II}_x)F_2 \cdot aBaX_2 : yEu, zA$  (ただし、 $M^{II}$ はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、及びカドミウムからなる群より選ばれる少なくとも一の元素、 $X$ は塩素、臭素、及び沃素からなる群より選ばれる少なくとも一の元素、 $A$ はジルコニウム及びスカンジウムの少なくとも一の元素であり、 $a$ 、 $x$ 、 $y$ 、及び $z$ はそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ 、及び $0 < z \leq 10^{-2}$ を満たす)の組成式で表わされる蛍光体、特開昭57-23673号公報に記載されている

、 $(Ba_{1-x}, M^{II}_x)F_2 \cdot aBaX_2 : yEu, zB$  (ただし、 $M^{II}$ はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、及びカドミウムからなる群より選ばれる少なくとも一の元素、 $X$ は塩素、臭素、及び沃素からなる群より選ばれる少なくとも一の元素であり、 $a$ 、 $x$ 、 $y$ 、及び $z$ はそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ 、及び $0 < z \leq 10^{-2}$ を満たす)の組成式で表わされる蛍光体、特開昭57-23675号公報に記載されている、 $(Ba_{1-x}, M^{II}_x)F_2 \cdot aBaX_2 : yEu, zB$  (ただし、 $M^{II}$ はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、及びカドミウムからなる群より選ばれる少なくとも一の元素、 $X$ は塩素、臭素、及び沃素からなる群より選ばれる少なくとも一の元素、 $A$ は砒素及び硅素のうちの少なくとも一の元素であり、 $a$ 、 $x$ 、 $y$ 、及び $z$ はそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ 、及び $0 < z \leq 5 \times 10^{-1}$ を満たす)の組成式で表わされる蛍光体等が挙げられる。

## 【0033】

また、前記輝尽性蛍光体としては、特開昭58-69281号公報に記載されている、 $M^{III}OX : xCe$  (ただし、 $M^{III}$ はPr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、及びBiからなる群より選ばれる少なくとも一の三価金属元素であり、 $X$ はCl及びBrのうちの少なくとも一の元素であり、 $x$ は $0 < x < 0.1$ を満たす)の組成式で表わされる蛍光体、特開昭58-206678号公報に記載されている、 $Ba_{1-x}M_{x/2}L_{x/2}FX : yEu^{2+}$  (ただし、 $M$ はLi、Na、K、Rb、及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一のアルカリ金属元素を表わし、 $L$ は、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga、In、及びTlからなる群より選ばれる少なくとも一の三価金属元素を表わし、 $X$ は、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも一のハロゲン元素を表わし、 $x$ 及び $y$ は、 $10^{-2} \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.1$ を満たす)の組成式で表わされる蛍光体、特開昭59-27980号公報に記載されている、 $BaFX \cdot xA : yEu^{2+}$  (ただし、 $X$ は、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも一のハロゲン元素であり、 $A$ は、テトラフルオロホウ酸化合

物の焼成物であり、 $x$  及び  $y$  は  $10^{-6} \leq x \leq 0.1$ 、 $y$  は  $0 < y \leq 0.1$  を満たす) の組成式で表わされる蛍光体、特開昭 59-38278 号公報に記載されている、 $xM_3(PO_4)_2 \cdot NX_2 : yA$ 、 $M_3(PO_4)_2 : yA$  及び  $nReX_3 \cdot mAX'_2 : xEu$ 、 $nReX_3 \cdot mAX'_2 : xEu$ 、 $ySm$ 、 $M^I X \cdot aM^{II}X'_2 \cdot bM^{III}X''_3 : cA$  で表される蛍光体等が挙げられる。

【0034】

また、前記輝尽性蛍光体としては、特開昭 59-47289 号公報に記載されている、 $BaFX \cdot xA : yEu^{2+}$  (ただし、 $X$  は、 $Cl$ 、 $Br$ 、及び  $I$  からなる群より選ばれる少なくとも一のハロゲン元素であり、 $A$  はヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロチタン酸及びヘキサフルオロジルコニウム酸の一価もしくは二価金属の塩からなるヘキサフルオロ化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物の焼成物であり、 $x$  及び  $y$  は、 $10^{-6} \leq x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.1$  を満たす) の組成式で表わされる蛍光体、特開昭 59-56479 号公報に記載されている、 $BaFX \cdot xNaX' : aEu^{2+}$  (ただし、 $X$  及び  $X'$  は、それぞれ  $Cl$ 、 $Br$ 、及び  $I$  からなる群より選ばれる少なくとも一の元素であり、 $x$  及び  $a$  はそれぞれ  $0 < x \leq 2$ 、及び  $0 < a \leq 0.2$  を満たす) の組成式で表わされる蛍光体、特開昭 59-56480 号公報に記載されている、 $M^{II}FX \cdot xNaX' : yEu^{2+} : zA$  (ただし、 $M^{II}$  は、 $Ba$ 、 $Sr$ 、及び  $Ca$  からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属元素であり、 $X$  及び  $X'$  は、それぞれ  $Cl$ 、 $Br$ 、及び  $I$  からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン元素であり、 $A$  は、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、及び  $Ni$  からなる群より選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素であり、 $x$ 、 $y$  及び  $z$  は  $0 < x \leq 2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $0 < z \leq 10^{-2}$  を満たす) の組成式で表わされる蛍光体等が挙げられる。

【0035】

また、前記輝尽性蛍光体としては、特開昭 59-75200 号公報に記載されている、 $M^{II}FX \cdot aM^I X' \cdot bM'^{II}X''_2 \cdot cM^{III}X_3 \cdot xA : yEu^{2+}$  (ただし、 $M^{II}$  は  $Ba$ 、 $Sr$ 、及び  $Ca$  からなる群より選ばれる少なくとも一のアルカリ土類金属元素であり、 $M^I$  は  $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Rb$ 、及び  $Cs$  からなる群より選ばれる少なくとも一のアルカリ金属元素であり、 $M'^{II}$  は  $Be$  及び  $M$



gより選ばれる少なくとも一の二価金属元素であり、 $M^{III}$  はAl、Ga、In、及びTlからなる群より選ばれる少なくとも一の三価金属元素である。また、Aは金属酸化物であり、XはCl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも一のハロゲン元素であり、 $X'$ 、 $X''$ 、及びXは、F、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも一のハロゲン元素である。更に、aは $0 \leq a \leq 2$ 、bは $0 \leq b \leq 10^{-2}$ 、cは $0 \leq c \leq 10^{-2}$ を満たし、a、b及びcは、 $a + b + c \geq 10^{-6}$ を満たし、xは $0 < x \leq 0.5$ 、yは $0 < y \leq 0.2$ を満たす)の組成式で表わされる蛍光体、特開昭60-84381号公報に記載されている $M^{II}X_2 \cdot aM^{II}X'_2 : xEu^{2+}$  (ただし、 $M^{II}$ はBa、Sr及びCaからなる群より選ばれる少なくとも一のアルカリ土類金属元素であり、X及び $X'$ はCl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一のハロゲン元素であり、 $X \neq X'$ であって、aは $0.1 \leq a \leq 10.0$ 、xは $0 < x \leq 0.2$ を満たす)の組成式で表わされる輝尽性蛍光体等が挙げられる。

【0036】

また、前記輝尽性蛍光体としては、特開昭60-101173号公報に記載されている、 $M^{II}FX \cdot aM^I X' : xEu^{2+}$  (ただし、 $M^{II}$ はBa、Sr及びCaからなる群より選ばれる少なくとも一のアルカリ土類金属元素であり、 $M^I$ はRb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一のアルカリ金属元素であり、XはCl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一のハロゲン元素であり、 $X'$ はF、Cl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一のハロゲン元素である。又、a及びxはそれぞれ $0 \leq a \leq 4.0$ 、 $0 < x \leq 0.2$ を満たす)の組成式で表わされる輝尽性蛍光体、特開昭62-25189号公報に記載されている、 $M^I X : xBi$  (ただし、 $M^I$ はRb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一のアルカリ金属元素であり、XはCl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一のハロゲン元素であり、xは $0 < x \leq 0.2$ を満たす)の組成式で表わされる輝尽性蛍光体、等を挙げることができる。

また、上記特開昭60-84381号公報に記載されている、 $M^{II}X_2 \cdot aM^{II}X'_2 : xEu^{2+}$  輝尽性蛍光体には、以下に示すような添加物が $M^{II}X_2 \cdot aM^{II}X'_2$ の1モル当たり以下の割合で含まれていてもよい。

【0037】

上記の輝尽性蛍光体の中でも、二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体とセリウム賦活希土類オキシハロゲン化物系蛍光体は高輝度の輝尽発光性を示すので特に好ましい。

ただし、本発明に用いられる輝尽性蛍光体は上述の蛍光体に限られず、放射線を照射したのちに励起光を照射した場合に輝尽発光を示す蛍光体であればいかなるものであってもよい。

【0038】

前記輝尽性蛍光体含有塗布液中に含有される結合剤としては、常温で弾力性があり、加熱により流動性を示す熱可塑性エラストマーが好適に用いられる。

熱可塑性エラストマーの例としては、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリブタジエン、エチレン酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、天然ゴム、フッ素ゴム、ポリイソブレン、塩素化ポリエチレン、スチレン-ブタジエンゴム、シリコンゴムなどが挙げられる。

【0039】

熱可塑性エラストマーの中でも、軟化温度又は融点が30～300℃のものが通常用いられ、30～200℃のものが好ましく用いられ、30～150℃のものが特に好ましく用いられる。

【0040】

輝尽性蛍光体含有塗布液は、輝尽性蛍光体と結合剤とを溶剤中に十分に混合し、プロペラミキサー、ディソルバー等を用いて輝尽性蛍光体を均一に分散させて調製される。

前記有機溶剤の例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール等の低級アルコールや、メチレンクロライド、エチレンクロライド等の塩素原子含有炭化水素や、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトンや、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の低級脂肪酸と低級アルコールとのエステルや、ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル等が挙げられる。これらは、単独で、もしくは2種以上を混合することにより使用することができ

、所定の粘度となるように、任意量で調製される。

【0041】

また、輝尽性蛍光体含有塗布液中における前記結合剤と前記輝尽性蛍光体との混合比は、目的とする放射線像変換パネルの特性、輝尽性蛍光体の種類等によっても異なるが、一般には、重量比で1：1～1：100が好ましく、1：8～1：40が特に好ましい。

上記混合比において、結合剤1重量部に対して用いる輝尽性蛍光体が1重量部未満の場合には、輝尽性蛍光体層の感度が低くなってしまうことがある一方、100重量部を超える場合には、輝尽性蛍光体層の強度が低いため、放射線像変換パネルの耐久性が十分でないことがある。

【0042】

また、前記輝尽性蛍光体含有塗布液には、所望により、輝尽性蛍光体の分散性を向上させるための分散剤や、輝尽性蛍光体層形成後の該輝尽性蛍光体層中における結合剤と輝尽性蛍光体との結合力を向上させるための可塑剤等の種々の添加剤を添加することができる。

【0043】

前記分散剤の例としては、フタル酸、ステアリン酸、カプロン酸、親油性界面活性剤等を挙げることができる。

前記可塑剤の例としては、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸ジフェニル等のリン酸エステルや、フタル酸ジエチル、フタル酸ジメトキシエチル等のフタル酸エステルや、グリコール酸エチルフタリルエチル、グリコール酸ブチルフタリルブチル等のグリコール酸エステルや、トリエチレングリコールとアジピン酸とのポリエステル、ジエチレングリコールとコハク酸とのポリエステル等のポリエチレングリコールと脂肪族二塩基酸とのポリエステル等を挙げることができる。

【0044】

—支持体—

本発明においては、前記の方法により作製した輝尽性蛍光体含有塗布液を支持体上に塗布することにより、放射線像変換パネルを製造することができる。

前記支持体としては、例えば、ガラス、金属の板、放射線写真法における増感紙又は増感用スクリーンの支持体として用いられている各種の材料又は放射線像変換パネルの支持体として用いられる公知の材料から任意に選ぶことができる。

【0045】

これらの支持体の主な材料の具体例としては、セルロースアセテート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、トリアセテート、ポリカーボネート等のプラスチック物質のフィルム、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔等の金属シート、通常の紙、バライタ紙、レジンコート紙、二酸化チタン等の顔料を含有するピグメント紙、ポリビニルアルコール等をサイジングした紙、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、チタニア等のセラミックスの板あるいはシート等を挙げることができる。

また、支持体は、仮支持体として用いてもよく、上記の公知の材料は、支持体を仮支持体として用いる場合にも同様に使用することができる。

【0046】

—放射線像変換パネルの製造—

図1における支持体1上に順次塗布された輝尽性蛍光体含有塗布液4は、適宜乾燥され、所望により、輝尽性蛍光体層が設けられた支持体1を、輝尽性蛍光体層中に存在する結合剤の軟化温度又は融点以上の温度条件下で圧縮処理等することにより本発明の放射線像変換パネルを製造することができる。

【0047】

支持体1としては、それ自体が放射線像変換パネルの支持体として用いられるものであってもよいし、輝尽性蛍光体層形成後には該形成された輝尽性蛍光体層を剥離することが前提とされている仮支持体として用いられるものであってもよい。

支持体1自体が放射線像変換パネルの支持体として用いられるものである場合には、例えば、乾燥後、輝尽性蛍光体層中に含まれる結合剤の軟化温度又は融点以上の温度で圧縮処理することにより、本発明の放射線像変換パネルを製造することができる。

また、支持体1が仮支持体として用いられるものである場合には、例えば、乾

燥後、輝尽性蛍光体層を仮支持体（支持体 1）上から剥離することにより輝尽性蛍光体シートを得、次に、得られた前記輝尽性蛍光体シートを別途用意された支持体上に載せ、これらを輝尽性蛍光体シート中の結合剤の軟化温度又は融点以上の温度で圧縮処理することにより、前記輝尽性蛍光体シートと支持体とが接着され、本発明の放射線像変換パネルを製造することができる。

【0048】

所望により、支持体と輝尽性蛍光体含有塗布液との接着性を向上させることを目的として、支持体表面に接着性付与層（下塗り層）を形成したり、放射線像変換パネルの感度、画質（鮮鋭性、粒状性）を向上させることを目的として、二酸化チタン、アルミナ、酸化ガドリニウム等の光反射層や光吸収層等を形成することができる。

また、放射線像変換パネルの目的や用途等に応じて適宜選択されるその他の層を形成することができる。

【0049】

前記圧縮処理を行うことによって、支持体と、前記輝尽性蛍光体層と、前記所望によって形成された層との接着性を向上させることが可能となる。

この圧縮処理において用いられる圧縮装置としては、特に制限がなく、例えば、カレンダーロール、ホットプレス等の公知の圧縮装置を用いることができる。

例えば、カレンダーロールを用いて圧縮処理を行う場合には、輝尽性蛍光体層が形成された支持体を該形成された輝尽性蛍光体層中に含有される結合剤の軟化温度又は融点以上の温度に加熱したローラーの間に一定速度で通過させることにより、行われる。

また、通常、圧縮処理の際の圧力は、 $50 \text{ kgw/cm}^2$  以上とするのが一般的であるが、 $100 \sim 1000 \text{ kgw/cm}^2$  とすることが、輝尽性蛍光体層中の空隙を減少することができる点で好ましい。

【0050】

前記のように、本発明の放射線像変換パネルの製造方法によれば、高粘度の輝尽性蛍光体含有塗布液を塗膜の膜厚が  $100 \mu\text{m}$  以上となり、かつ、比較的低速度で支持体上に塗布する場合であっても、輝尽性蛍光体含有塗布液の塗膜の膜厚

が安定し、同一面内における輝尽性蛍光体層の層厚が均一で、塗布スジが発生せず、端部の盛り上がりがなく、安定に巻取りが可能である。又、生産性が高いため、低コストで高品質の放射線像変換パネルを製造することができる。

【0051】

＜放射線像変換パネル＞

本発明の放射線像変換パネルは、前記本発明の放射線像変換パネルの製造方法によって得られるものであり、輝尽性蛍光体層の層厚が均一で塗布スジがなく、端部の盛り上がりがなく、かつ、安定に巻取りが可能な放射線像変換パネルである。

また、本発明の放射線像変換パネルは、支持体上に輝尽性蛍光体層を有してなり、所望により適宜選択したその他の層を有してなる。

【0052】

支持体表面（支持体表面に接着性付与層、光反射層又は光吸収層等が設けられている場合には、それらの層の表面）には、特開昭59-200200号公報に記載されているように、所望により、得られる画像の鮮鋭度を向上させることを目的として、微小の凹凸を形成することも可能である。

【0053】

その他の層として、例えば、それぞれの目的に応じて適宜選択される以下のよう層を設けることもできる。

支持体表面に、支持体と輝尽性蛍光体層との結合の強化を目的として、下塗り層を設けることができる。前記下塗り層としては、ゼラチン等の高分子物質からなる接着性付与層等が挙げられる。

また、放射線像変換パネルの感度、画質（感度、粒状性）の向上を目的として、二酸化チタン等の光反射性物質からなる光反射層やカーボンブラック等の光吸収性物質からなる光吸収層等を設けることも可能である。

また、特公昭59-23400号公報に記載されているように、本放射線像変換パネルにより得られる画像の鮮鋭度の向上を目的として、支持体表面に、励起光は吸収するが輝尽発光光は吸収しないような着色層を設けることも可能である。

また、支持体を仮支持体として用いる場合には、所望により、形成された輝尽性蛍光体シートを該仮支持体表面上から剥離し易くすることを目的として、仮支持体表面上に予め離型性層を設けることができる。

さらに、輝尽性蛍光体表面には、該輝尽性蛍光体層を物理的又は化学的に保護することを目的として、透明保護層を設けることも可能である。

【0054】

前記透明保護層としては、例えば、酢酸セルロース、ニトロセルロースなどのセルロース誘導体、あるいはポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマーなどの合成高分子物質等の透明な高分子物質を適当な溶媒中に溶解して調製した溶液を輝尽性蛍光体層表面に塗布する方法により形成することができる。

また、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド等からなるプラスチックシート又は透明ガラス板等の保護層形成用シートを別途作製し、輝尽性蛍光体層の表面に適当な接着剤を用いて接着する方法によっても形成することができる。

【0055】

尚、透明保護層の厚みは通常0.1～20 $\mu$ mが好ましい。該透明保護層の膜厚が0.1 $\mu$ m未満の場合には、透明保護層の耐久性が不足することがある一方、該透明保護層の厚みが20 $\mu$ mを超える場合には、放射線像変換パネルより得られる画像にボケが多く発生することがある。

【0056】

前記のように、本発明の放射線像変換パネルは、本発明の放射線像変換パネルの製造方法によって得られるものであり、層厚が均一であるため、均一なエネルギー吸収と励起光の照射による均一な輝尽発光を得ることができる。

【0057】

【実施例】

以下、本発明の実施例を記載するが、本発明は以下の各実施例に制限されるものではない。

〔実施例 1〕

＜輝尽性蛍光体含有塗布液の調製＞

(1) 輝尽性蛍光体として  $\text{BaFBr}_{0.9}\text{I}_{0.1}:\text{Eu}^{2+}$  の 100 g をメチルエチルケトン有機溶剤の 50 g 中に加え、これを超音波分散機で 60 分間分散した後分級し、150℃で減圧乾燥した。

(2) 下記組成物をメチルエチルケトン有機溶剤中に添加し、プロペラミキサー（回転数 3000 rpm）で分散させ、25℃における粘度が 3.0 Pa・s である輝尽性蛍光体含有塗布液を調製した。

【0058】

- ・ (1) で得られた輝尽性蛍光体 . . . . . 100 g
- ・ ポリウレタン（結合剤）  
（商品名：パンデックス T5265 の 15% MEK 溶液、  
大日本インキ化学工業（株）製） . . . . . 24.0 g
- ・ ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（黄変防止剤） . . . . . 1.0 g  
（商品名：エピコート 1004、油化シェルエポキシ（株）製）
- ・ ポリイソシアネート（硬化剤） . . . . . 4.0 g  
（商品名：コロネート HX、日本ポリウレタン（株））

【0059】

＜輝尽性蛍光体シートの作製＞

シリコン系離型剤（信越シリコーン（株）製、商品名：KS701）が表面に塗布されているポリエチレンテレフタレート（厚み 180 μm）を仮支持体として使用し、本発明の放射線像変換パネルの製造方法（図 1 に示す塗布の態様）によって、ポリエチレンテレフタレート表面に前記調製された輝尽性蛍光体含有塗布液を連続塗布し（塗布幅：1000 mm、塗布長さ：1000 m）、その後乾燥し、ポリエチレンテレフタレート表面に輝尽性蛍光体層を形成した。

【0060】

尚、輝尽性蛍光体含有塗布液を塗布した際のポリエチレンテレフタレート（仮支持体）の移動の速度は 5 m/min、エクストルージョンコーター（富士写真フイルム（株）製）の先端吐出口と支持体との間隙 A は 600 μm、輝尽性蛍光



体含有塗布液の塗膜の膜厚Bは500  $\mu\text{m}$ 、エクストルージョンコーターの先端吐出口とローラーとの最短距離方向と、エクストルージョンコーターが配置される平面と平行に位置する平面とのなす角度は $5^\circ$ 、輝尽性蛍光体含有塗布液の吐出方向と、該エクストルージョンコーターが配置される平面と平行に位置する平面とのなす角度は、 $40^\circ$ で行った。

## 【0061】

その後、ポリエチレンレフタレート（仮支持体）表面より、形成された輝尽性蛍光体層を剥離して、輝尽性蛍光体シート（サンプルa-1）を作製した。この時、輝尽性蛍光体含有塗布液及びエクストルージョンコーターの温度は井水で約 $16^\circ\text{C}$ に保って行った。

## 【0062】

## ＜放射線像変換パネルの作製＞

## －光反射層形成用塗布液の調製－

下記組成物の化合物をメチルエチルケトン有機溶剤中に添加し、プロペラミキサーを用いて回転数3000 rpmで分散させ、 $25^\circ\text{C}$ における粘度が $25\sim 35\text{ Pa}\cdot\text{s}$ の光反射層用塗布液を調製した。

・ BaFBr . . . . . 214 g

（粒子径が $1\sim 5\mu\text{m}$ の範囲内にある粒子を90%含有するもの）

・ 軟質アクリル樹脂（固形分） . . . . . 25.7 g

・ エポキシ樹脂 . . . . . 10.7 g

・ ニトロセルロース

（硝化度：11.5%、固形分：10重量%） . . . . . 64 g

## 【0063】

## －下塗り層形成用塗布液の調製－

軟質アクリル樹脂（固形分）を90 gと、ニトロセルロースを50 gとをメチルエチルケトン溶媒中に加えてプロペラミキサーを用いて回転数3000 rpmで分散、混合し、 $25^\circ\text{C}$ における粘度が $3\sim 6\text{ Pa}\cdot\text{s}$ である下塗り層形成用塗布液を調製した。

## 【0064】

—放射線像変換パネルの作製—

ポリエチレンテレフタレート（厚さ  $300\mu\text{m}$ ）を支持体として使用し、図 1 に示す輝尽性蛍光体含有塗布液収容部 3 a に調製された下塗り層形成用塗布液を収容し、前述の輝尽性蛍光体含有塗布液を塗布したのと同様の方法により、ポリエチレンテレフタレート（支持体）表面に調製された輝尽性蛍光体含有塗布液を連続塗布し（塗膜の厚さ： $15\mu\text{m}$ ）、その後、 $60^{\circ}\text{C}$  から  $120^{\circ}\text{C}$  に段階的に昇温させて下塗り層形成用塗布液の塗膜を乾燥させ、ポリエチレンテレフタレート支持体表面に下塗り層を形成した。

【0065】

次に、前記と同様の方法により、形成された下塗り層上に、調製された光反射層形成用塗布液を連続塗布し（塗布膜の厚さ： $60\mu\text{m}$ ）、同様に  $60^{\circ}\text{C}$  から  $120^{\circ}\text{C}$  に除々に昇温させて光反射層形成用塗布液の塗膜を乾燥させ、前記で形成された下塗り層上に光反射層を形成した。

【0066】

更に、前記で形成された光反射層上に輝尽性蛍光体シート（サンプル a-1）を載せ、圧縮処理を行った。圧縮処理は、カレンダーロール（山陽（株）製）を用いて  $400\text{Kg}/\text{cm}^2$  の圧力、 $80^{\circ}\text{C}$  の温度下で連続的に行なった。この圧縮処理により、輝尽性蛍光体シートと支持体上の光反射層は完全に融着し、前記形成された光反射層上に輝尽性蛍光体層を形成した。

【0067】

圧縮処理の後、ポリエステル系接着剤（商品名：バイロン 300）が塗布されたポリエチレンテレフタレートの透明フィルム（厚さ  $10\mu\text{m}$ ）を、前記で形成された輝尽性蛍光体層の表面に接着し、透明保護層を形成した。

以上のようにして、支持体上に、下塗り層、光反射層、輝尽性蛍光体層、透明保護層が順次形成された放射線像変換パネル（サンプル A-1）を作製した。

【0068】

〔実施例 2〕

実施例 1 における、支持体（及び仮支持体）の移動の速度を  $0.5\text{m}/\text{min}$  に変えると共に、輝尽性蛍光体含有塗布液の塗膜の膜厚 B ( $\mu\text{m}$ ) を  $100(\mu$

m)  $\leq B \leq 1000$  ( $\mu\text{m}$ )、エクストルージョンコーターの先端吐出口と支持体との間隙A ( $\mu\text{m}$ ) を  $0 < A \leq 1400$  の範囲で任意に設定した以外は、実施例1と同様の条件下で輝尽性蛍光体シート (サンプル a-2) 及び放射線像変換パネル (サンプル A-2) を作製した。

## 【0069】

A及びBの値が図2の太線に挟まれた領域aに存在するという条件下で作製されたサンプル (サンプル a-2 及びサンプル A-2) は、A及びBの値が該領域a外に存在するという条件下で作製されたサンプルと比べ、より均一な膜厚を有していたため、該領域aにA及びBの値を設定すれば、より均一な膜厚を有する放射線像変換パネルを作製することができるといえる。

更に、A及びBの値が図2の細線で挟まれた領域bに存在するという条件下で作製されたサンプル (サンプル a-2 及びサンプル A-2) は、A及びBの値が該領域b外に存在するという条件下で作製されたサンプルと比べ、極めて均一な膜厚を有していたため、特に、該領域aにA及びBの値を設定することにより、極めて均一な膜厚を有する放射線像変換パネルを作製することができるといえる。

## 【0070】

## 〔実施例3〕

実施例1における、支持体の移動の速度を  $10\text{ m/min}$  に変えると共に、輝尽性蛍光体含有塗布液の塗膜の膜厚B ( $\mu\text{m}$ ) を  $100$  ( $\mu\text{m}$ )  $\leq B \leq 1000$  ( $\mu\text{m}$ )、エクストルージョンコーターの先端吐出口と支持体との間隙A ( $\mu\text{m}$ ) を  $0 < A \leq 1400$  の範囲で任意に設定した以外は、実施例1と同様の条件下で輝尽性蛍光体シート (サンプル a-3) を作製し、続いて放射線像変換パネル (サンプル A-3) を作製した。

## 【0071】

A及びBの値が図2の太線に挟まれた領域aに存在するという条件下で作製されたサンプル (サンプル a-3 及びサンプル A-3) は、A及びBの値が該領域a外に存在するという条件下で作製されたサンプルと比べ、より均一な膜厚を有していたため、該領域内にA及びBの値を設定すれば、より均一な膜厚を有する

放射線像変換パネルを作製することができるといえる。

更に、A及びBの値が図2の細線で挟まれた領域bに存在するという条件下で作製されたサンプル（サンプルa-3及びサンプルA-3）は、A及びBの値が該領域b外に存在するという条件下で作製されたサンプルと比べ、極めて均一な膜厚を有していたため、特に、該領域bにA及びBの値を設定することにより、極めて均一な膜厚を有する放射線像変換パネルを作製することができるといえる。

#### 【0072】

##### 〔比較例1〕

実施例1における、エクストルージョンコーターをナイフコーターに変えた以外は、実施例1と同様にして輝尽性蛍光体シート（サンプルb-1）を作製し、続いて放射線像変換パネル（サンプルB-1）を作製した。

##### 〔比較例2〕

実施例1における、エクストルージョンコーターをナイフコーターに変えると共に支持体の移動の速度を0.5m/minに変えた以外は、実施例1と同様にして輝尽性蛍光体シート（サンプルb-2）を作製し、続いて放射線像変換パネル（サンプルB-2）を作製した。

#### 【0073】

##### 〔比較例3〕

実施例1における、エクストルージョンコーターをナイフコーターに変えると共に支持体の移動の速度を10m/minに変えた以外は、実施例1と同様にして輝尽性蛍光体シート（サンプルb-3）を作製し、続いて放射線像変換パネル（サンプルB-3）を作製した。

#### 【0074】

—輝尽性蛍光体層の厚みむら（塗布スジの発生）の観察・評価—

上記により作製したそれぞれの輝尽性蛍光体シートのサンプル（サンプルa-1～a-3、及びb-1～b-3）について、連続厚み計機（アンリツ（株）製）により、輝尽性蛍光体シート表面を測定した。結果を表1に示す。

なお、通常、輝尽性蛍光体層の厚みむらは、10μm以内であれば実用上問題

なく使用することができる。

【0075】

－輝尽性蛍光体シートの巻取り性の評価－

上記により作製したそれぞれの輝尽性蛍光体シートのサンプル（サンプル a-1～a-3、及び b-1～b-3）の端部の盛り上がりを目視にて観察し、その巻取り易さについて、以下の基準により評価を行った。結果を表 1 に示す。

○・・・端部の盛り上がりがなく、安定に巻取りができる

×・・・端部に盛り上がりが観察され、全長を巻取るのが困難である

【0076】

－放射線像変換パネルの輝尽発光量のバラツキの評価－

上記により作製した放射線像変換パネル（サンプル A-1～A-3、及び B-1～B-3）の輝尽発光量を FCR9000（富士写真フイルム（株）製）により測定した。結果を表 1 に示す。

なお、通常、輝尽発光量のバラツキは、3%以内であれば実用上問題なく使用することができる。

【0077】

【表 1】

	コーター	移動速度 [m/min]	粘度 [pa·s]	間隙A [μm]	膜厚B [μm]	角度 $\theta$	角度 $\alpha$	塗布ムラの 膜厚差 [μm]	輝尽発光量 のバラツキ [%]	巻き取り性
実施例1	エクストルージョンコーター	5	3.0	600	500	5	40	7	2	○
実施例2	エクストルージョンコーター	0.5	3.0	※1	※1	5	40	5	1.5	○
実施例3	エクストルージョンコーター	10	3.0	※1	※1	5	40	9	2.5	○
比較例1	ナイフコーター	5	3.0	1000	500	—	—	18	5.6	×
比較例2	ナイフコーター	0.5	3.0	1000	500	—	—	14	4.3	×
比較例3	ナイフコーター	10	3.0	1000	500	—	—	22	7.5	×

※1:  $0 < A \leq 1400$ 、 $100 \leq B \leq 1000$ の範囲で任意に選択した組合わせ

【0078】

表1より、実施例1～3と比較例1～3とを比較すると、放射線像変換パネル

の製造にエクストルージョンコーターを用いる本発明の放射線像変換パネルの製造方法によれば、輝尽性蛍光体含有塗布液の塗膜の膜厚が $100\mu\text{m}$ 以上となり、広幅・長尺で、かつ、比較的低速度で輝尽性蛍光体含有塗布液を支持体上に塗布する場合であっても、輝尽性蛍光体層の厚みが均一で塗布スジが無く、輝尽性蛍光体シートの端部の盛り上がりのない放射線像変換パネルの製造方法を提供することができるといえる。

また、放射線像変換パネルの輝尽性発光量の同一面内におけるバラツキは3%以内で良好であるため、均一なエネルギー吸収と励起光の照射による均一な輝尽発光を得ることが可能であり、品質及び実用価値の高い放射線像変換パネルを提供することができるといえる。

#### 【0079】

一方、エクストルージョンコーターを用いなかった比較例1～3では、塗布時に塗布スジが発生し、均一な輝尽性蛍光体層を形成することができず、又、幅方向端部では、膜厚が厚くなり、支持体全長を巻き取ることができなかった。特に、比較例3では、塗布時に液切れが生じてしまうため、短尺で塗布することは可能だが、支持体全長に渡って安定した塗布をすることは困難であった。

#### 【0080】

##### 【発明の効果】

本発明によると、輝尽性蛍光体を高固形分濃度で含有する、高粘度の輝尽性蛍光体含有塗布液を塗膜が $100\mu\text{m}$ 以上となるように塗布する場合でも、支持体上に均一な膜厚で塗布することのできる、生産性の高い放射線像変換パネルの製造方法を提供することができる。

又、医療用放射線撮影等に好適に用いられ、均一な膜厚で品質及び実用価値の高い放射線像変換パネルを低コストで提供することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明の放射線像変換パネルの製造方法において、輝尽性蛍光体含有塗布液を支持体上に塗布している状態を説明するための概略説明図である。

【図2】 本発明に係る塗布方法でのコーター先端と支持体又は仮支持体と

の間隙 A ( $\mu\text{m}$ ) と塗布液厚み B ( $\mu\text{m}$ ) との関係を示した図である。

【符号の説明】

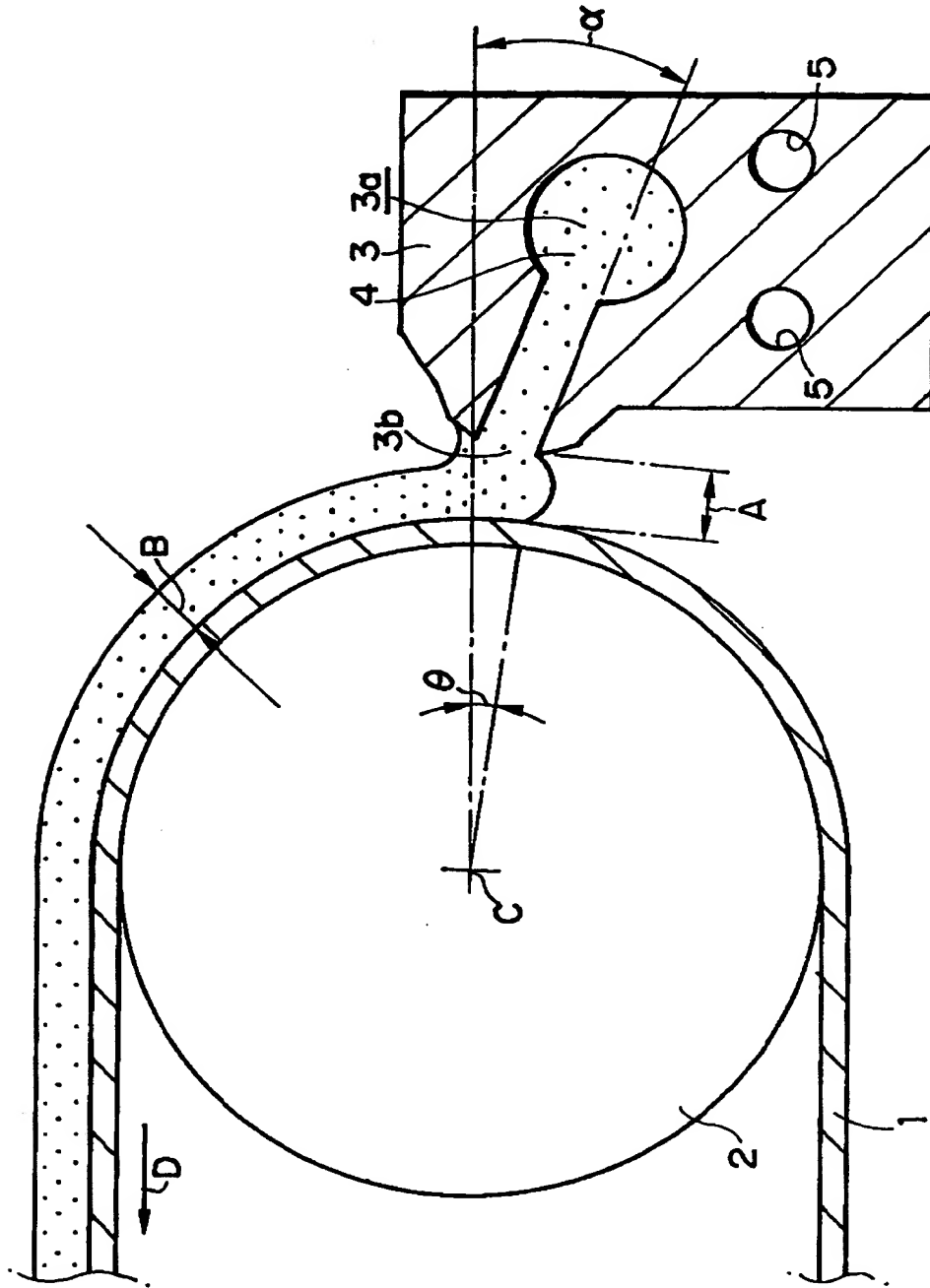
- 1        支持体
- 2        ロールー
- 3        エクストルージョンコーター
- 3 a      輝尽性蛍光体含有塗布液収容部
- 3 b      先端吐出口
- 4        輝尽性蛍光体含有塗布液
- 5        冷却水路
- A        エクストルージョンコーターの先端吐出口と支持体との間隙
- B        輝尽性蛍光体含有塗布液の塗膜の膜厚
- C        ロールーの軸芯
- D        支持体の移動方向
- $\theta$         エクストルージョンコーターの先端吐出口とロールーとの  
最短距離方向と、エクストルージョンコーターが配置される平面  
と平行に位置する平面と、がなす角
- $\alpha$         輝尽性蛍光体含有塗布液の吐出方向と、エクストルージョンコーター  
が配置される平面と平行に位置する平面と、がなす角



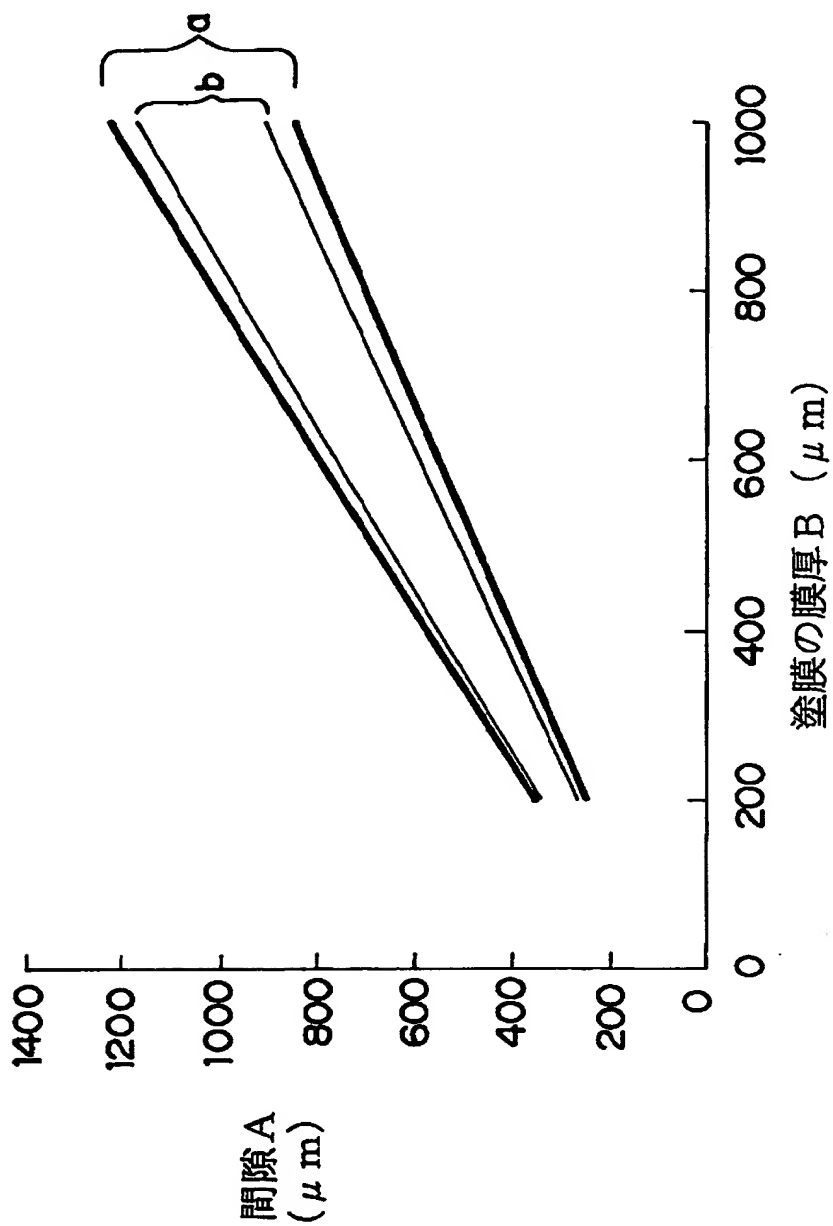
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 支持体上に高粘度な塗布液を均一な膜厚で塗布することのできる、生産性の高い放射線像変換パネルの製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも輝尽性蛍光体と結合剤とを含有する輝尽性蛍光体含有塗布液をエクストルージョンコーターを用いて、支持体上に、塗膜の膜厚が $100\mu\text{m}$ 以上になるように塗布することを特徴とする放射線像変換パネルの製造方法である。前記支持体及びエクストルージョンコーターの少なくとも一方を移動速度 $0.5\sim 50\text{m}/\text{min}$ で移動させて塗布する態様、エクストルージョンコーターの先端吐出口と支持体との間隙 $A$ と支持体上に塗布された輝尽性蛍光体含有塗布液の塗膜の膜厚 $B$ とが $0.75\times B+100\leq A\leq 1.10\times B+130$ を満たすように輝尽性蛍光体含有塗布液を塗布する態様、輝尽性蛍光体含有塗布液の粘度が $1\sim 10\text{Pa}\cdot\text{s}$ である態様が好ましい。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社